

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平8-283398	Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 283398
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成8年(1996)10月29日	1996 (1996) October 29 days

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成8年(1996)10月29日	1996 (1996) October 29 days

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ポリエスチルの製造方法	MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
C08G 63/86 NMU	C08G 63/86 NMU
【FI】	[FI]
C08G 63/86 NMU	C08G 63/86 NMU
【請求項の数】	[Number of Claims]
1	1
【出願形態】	[Form of Application]
FD	FD
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
5	5

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平7-113568	Japan Patent Application Hei 7 - 113568
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成7年(1995)4月14日	1995 (1995) April 14 days

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000228073

000228073

【氏名又は名称】

[Name]

日本エステル株式会社

NIPPON ESTER CO. LTD. (DB 69-354-0882 )

【住所又は居所】

[Address]

愛知県岡崎市日名北町4番地1

Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4-1

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

安原 茂史

Yasuhara Shigeru history

【住所又は居所】

[Address]

愛知県岡崎市日名北町4-1

Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4 - 1

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

植田 敦子

Ueda Atsuko

【住所又は居所】

[Address]

愛知県豊田市上郷町2丁目14-3

Aichi Prefecture Toyota City Kamigo-cho 2-Chome 14 - 3

**Abstract**

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【目的】

[Objective]

延伸成形用ボトル、フィルムなどに好適な曇りがなく透明なポリエステルを製造する方法を提供する。

There is not a preferred haze in bottle, film etc for drawing and molding and it offers the method which produces transparent polyester.

【構成】

[Constitution]

ジカルボン酸成分とグリコールとからポリエステルを製造するに際し、下記式 1 で表わされるアンチモン化合物を重縮合触媒として使用する。

When polyester is produced from dicarboxylic acid component and glycol , youuse antimony compound which is displayed with below-mentioned Formula 1 as the condensation catalyst.

 $Sb(S-R^1-COOR^2)_3$  $Sb (S-R^1-COOR^2)_{<sub>3</sub>}$ 

( $R^1$  は炭素数 1~10 の 2 倍の有機基を示し、 $R^2$  は炭素数 1~10 の 1 倍の有機基を示す。)

( $R^1$  shows organic group of divalent of carbon number 1~10,  
 $R^2$  shows organic group of univalent of carbon number  
 1~10. )

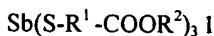
**Claims**

[Claim(s)]

【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ジカルボン酸成分とグリコールとからポリエステルを製造するに際し、下記式 1 で表わされるアンチモン化合物を重縮合触媒として使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。



( $\text{R}^1$  は炭素数 1~10 の 2 倍の有機基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数 1~10 の 1 倍の有機基を示す。)

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、延伸成形用ボトル、フィルムなどの製造に好適な曇りがなく透明なポリエステルを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート(PET)は機械的強度、化学的安定性、透明性などに優れており、各種のシート、フィルム、容器などとして幅広く用いられている。

そして、PETは、工業的にはテレフタル酸又はジメチルテレフタレートとエチレングリコールとからエステル化もしくはエステル交換によりビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート(その低重合体を含む)を得、これを高温、高減圧下に重縮合する方法により製造されている。

## 【0003】

PET を製造する際の重縮合反応の触媒としては、アンチモン化合物、特に三酸化アンチモンが安価かつ触媒活性が優れているため最も広く用いられている。

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として用いると、得られるポリマーが黒ずんだ灰色の色調となり、フィルムとして使用したときには透明性が低下し、繊維として使用したときには白度が低下したり、染色物の鮮明さに欠けたりするなど、製品の品質を低下させる。

特にアンチモン化合物の使用量を増加した場合にはこの黒ずみ現象が著しくなるので、触媒量を抑えねばならないという問題点があった。

## [Claim 1]

When polyester is produced from dicarboxylic acid component and glycol , youuse antimony compound which is displayed with below-mentioned Formula 1 as the condensation catalyst manufacturing method。 of polyester which is made feature



( $\text{R}^1$  shows organic group of divalent of carbon number 1~10,  $\text{R}^2$  shows organic group of univalent of carbon number 1~10. )

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention is not a preferred haze in bottle、 film or other production for drawing and molding and it issomething regarding method which produces transparent polyester.

## [0002]

## [Prior Art]

polyethylene terephthalate (PET ) is superior in mechanical strength、 chemical stability、 transparency , etc widely is used asvarious sheet, film、 container etc.

And, PET from terephthalic acid or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol with the esterification, or ester exchange obtains bis (be -hydroxyethyl ) terephthalate (low molecular weight polymer is included. ) in industrially isproduced this by method which condensation polymerization is done under high temperature、 highly reduced pressure.

## [0003]

When producing PET, antimony compound、 especially antimony trioxide being inexpensive as catalyst of condensation polymerization, and because catalytic activity is superior, it ismost widely used.

But, when antimony compound when it uses, as condensation catalyst it becomes color of ash color where polymer which is acquired blackens, when using, as film transparency decreases, using as fiber, whiteness decreases, becomes insufficient such as, quality of product decreases in vividness of dyed article.

Especially when amount used of antimony compound it increases, because this mildew phenomena becomes considerable, catalyst amount must be held down, there was a problem.

## 【0004】

アンチモン化合物に基づくポリマーのくすみを解消するには、基本的には重縮合系内におけるアンチモン化合物の還元電位が三酸化アンチモンを用いた場合に比べて高くなるようなアンチモン化合物、すなわち、重縮合系中で還元され難いアンチモン化合物を使用すればよい。

## 【0005】

このような背景から、ポリマーにくすみを生じないアンチモン化合物系触媒が種々提案されている。

例えば、特公昭 36- 10847 号公報及び同 39-6397 号公報には  $Sb_2 O_5$  のような五価のアンチモン化合物が、特公昭 43- 15999 号公報には  $(C_6 H_5)_3 SbO$  又は  $(CH_3)_3 Sb(OH)_2$  のような五価の有機アンチモン化合物が、特公昭 46-3998 号公報には  $C_{12}$  以上の脂肪族カルボン酸のアンチモン塩が、そして、特公昭 53-1320 号公報には  $\alpha$ -オキシカルボン酸又は  $\alpha$ ,  $\beta$ -ジカルボン酸の酸素原子のうち、少なくとも 1 つを硫黄で置換した化合物の環状アンチモン塩などが示されている。

これらのアンチモン化合物は、いずれもポリマーのくすみを低減化させるのには有効であるが、 $Sb_2 O_5$  のような五価のアンチモン化合物は三酸化アンチモンに比べてコストが高い。

また、 $C_{12}$  以上の脂肪族カルボン酸のアンチモン塩は、くすみの低減効果が五価のアンチモン化合物に較べて不充分である上、重縮合速度が遅いので、三酸化アンチモンに比べて大量に使用する必要があり、工業的な触媒としては満足すべきものではない。

また、環状のアンチモン塩は重縮合の際開環し、これがポリマーと反応して末端基を封鎖するため、重縮合速度が低下するという問題があった。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重縮合触媒としてアンチモン化合物を使用して、くすみがなく透明性に優れたポリエステルを製造する方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

## 【0004】

dullness of color of polymer which is based on antimony compound is cancelled, in basic when reduction potential of antimony compound in condensation polymerization inside of system uses antimony trioxide comparing, if you should have used antimony compound which is difficult to be reduced in antimony compound, namely, condensation polymerization kind of system which becomes high.

## 【0005】

From this kind of background, antimony compound -based catalyst which does not cause dullness of color in polymer is proposed various.

In for example Japan Examined Patent Publication Sho 36-10847 disclosure and same 39 - 6397 disclosure antimony compound of pentavalent like  $Sb_2 O_5$ , in Japan Examined Patent Publication Sho 4 3- 15999 disclosure  $(C_6 H_5)_3 Sb O$  or  $(CH_3)_3 Sb (OH)_2$  organic antimony compound of the pentavalent way, in Japan Examined Patent Publication Sho 46-3998 disclosure antimony salt of aliphatic carboxylic acid above the  $C_{12}$ , and, in Japan Examined Patent Publication Sho 5 3- 1320 disclosure the;al -hydroxy carboxylic acid or the;al and the;be -dicarboxylic acid among oxygen atom, annular antimony salt etc of compound which substitutes at least one with sulfur is shown.

These antimony compound, in each case in order reduction to do dullness of color of the polymer, are effective, but as for antimony compound of pentavalent like  $Sb_2 O_5$  cost is high in comparison with antimony trioxide.

In addition, because as for antimony salt of aliphatic carboxylic acid above  $C_{12}$ , reducing effect of dullness of color in addition to being a unsatisfactory in comparison with antimony compound of pentavalent, condensation polymerization velocity is slow, it is necessary to use for large scale in comparison with antimony trioxide, as industrial catalyst it is not something which it should be satisfied.

In addition, case of condensation polymerization ring opening it does antimony salt of the annular, this reacts with polymer and in order capped chain to do the end group, there was a problem that condensation polymerization velocity decreases.

## 【0006】

## 【Problems to be Solved by the Invention】

It is something which this invention using antimony compound as condensation catalyst, tries will not be a dullness of color and to offer method which produces polyester which is superior in transparency.

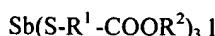
## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために銳意検討した結果、特定のアンチモン化合物を重縮合触媒として使用することにより、くすみがなく透明性に優れたポリエステルを得ることができることを見出し、本発明に到達した。

## 【0008】

すなわち、本発明の要旨は、ジカルボン酸成分とグリコールとからポリエステルを製造するに際し、下記式1で表わされるアンチモン化合物を重縮合触媒として使用することを特徴とするポリエステルの製造方法にある。



( $\text{R}^1$  は炭素数 1~10 の 2 倍の有機基を示し、 $\text{R}^2$  は炭素数 1~10 の 1 倍の有機基を示す。)

## 【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0010】

本発明で使用するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸又はテレフタル酸ジメチルが好ましく用いられる。

これらを主体とし、イソフタル酸、無水フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸及びそれらの低級アルキルエステルやp-ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸を共重合体成分として併用してもよい。

## 【0011】

本発明で使用するグリコールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましく用いられる。

これらを主体とし、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加物、ビスフェノール S のエチレンオキシド付加物、キシリレングリコールなど共重合体成分として併用してもよい。

## 【0012】

また、重縮合時に、エステル化反応あるいはエステル交換反応時に添加した触媒やリン化合物のような安定剤、滑剤、酸化防止剤等の添加剤が共存していても差し支えない。

## [Means to Solve the Problems]

these inventors is not a dullness of color in order to solve above-mentioned problem result of diligent investigation, specific antimony compound as condensation catalyst by using canacquire polyester which is superior in transparency to discover,it arrived in this invention.

## [0008]

As for gist of namely, this invention, when polyester is produced from the dicarboxylic acid component and glycol , antimony compound which is displayed with thebelow-mentioned Formula 1 you use as condensation catalyst there is a manufacuring method of the polyester which is made feature.



( $\text{R}^1$  shows organic group of divalent of carbon number 1~10,  $\text{R}^2$  shows organic group of univalent of carbon number 1~10. )

## [0009]

You explain in detail below, concerning this invention.

## [0010]

It can use terephthalic acid or dimethyl terephthalate desirably as dicarboxylic acid componentwhich is used with this invention.

It designates these as main component, it is possible to jointly use the isophthalic acid、 phthalic anhydride、 2,6-naphthalenedicarboxylic acid、 5-sodium sulfo isophthalic acid、 adipic acid、 succinic acid or other dicarboxylic acid and those lower alkyl ester and p- hydroxybenzoic acid or other hydroxycarboxylic acid as copolymer component.

## [0011]

It can use ethyleneglycol、1, 4- butanediol、1, 3-propanediol、1, 6-hexanediol and 1 and 4 -cyclohexane dimethanol desirably as glycol which isused with this invention.

It designates these as main component, it is possible to jointly use as copolymer component such as diethylene glycol and ethylene oxide adduct、 xylylene glycol of ethylene oxide adduct、 bisphenol S of polyethylene glycol、 neopentyl glycol、 bisphenol A.

## [0012]

In addition, at time of condensation polymerization, stabilizer、 lubricant、 antioxidant or other additive like catalyst and phosphorus compound which are added at time of esterification reaction or ester exchange reaction having

## 【0013】

一般的に共重合成分を添加すると重縮合反応速度が遅くなるが、本発明の方法によると、アンチモン化合物の添加量を増やしてもポリマーにくすみが生じないので、アンチモン化合物の添加量を増やして反応速度を上げることができ、共重合ポリエステルも生産性良く製造することができる。

## 【0014】

本発明の方法は、通常の PET の製造方法に準じて実施することができ、例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させ、次いで反応生成物を重縮合させて所定の極限粘度のポリエステルとする方法で行うことができる。

エステル化反応は 245~260 deg C の温度で行うのが好ましく、重縮合反応は 5hPa 以下の高真空中で、ポリエステルの融点~300 deg C の温度で行うのが好ましい。

重縮合温度が 300 deg C を超えるとポリマーの色相が悪化するので好ましくない。

## 【0015】

本発明で使用するアンチモン化合物は、アンチモン原子がメルカプトカルボン酸中の硫黄原子と結合していることが必要である。

このアンチモン化合物の具体的な例としては次のようなものを挙げることができる。

## 【0016】

## 【化 1】

coexisted,it does not become inconvenient.

## [0013]

When copolymer component is added generally, condensation polymerization speed becomes slow but, with method of this invention, increasing addition quantity of antimony compound, because the dullness of color does not occur in polymer, increasing addition quantity of antimony compound,it increases reaction rate, it is possible , productivity can producealso copolyester well.

## [0014]

Executes method of this invention, according to manufacturing method of conventional PET to be possible, esterification reaction doing for example terephthalic acid and ethyleneglycol , condensation polymerization doing the reaction product next, it does with method which it makes polyester of the predetermined intrinsic viscosity it is possible .

As for esterification reaction it is desirable to do with temperature of 245 - 260 deg C, condensation polymerization with high vacuum of 5 hPa or less, doing with temperature of melting point~300 deg C of polyester is desirable.

When condensation polymerization temperature exceeds 300 deg C, because hue of polymer deteriorates, it is not desirable.

## [0015]

antimony atom has connected antimony compound which is used with this invention, with sulfur atom in mercapto carboxylic acid, it is necessary .

Next kind of ones can be listed as concrete example of this antimony compound.

## [0016]

## [Chemical Formula 1]

Sb (S - CH<sub>2</sub> - COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>

Sb (S - CH<sub>2</sub> - COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Sb (S - CH - COOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
|  
CH<sub>3</sub>

Sb (S - CH - COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>  
|  
CH<sub>2</sub> - COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

CH<sub>3</sub>  
Sb (S - C - COOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
|  
CH<sub>3</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
Sb (S - C - COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>  
|  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Sb (S - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>

#### 【0017】

上記のようなアンチモン化合物は、ポリエステルの重合反応系内に容易に溶解するが、水には不溶であり、室温ではほとんど加水分解を受けない。

また、これらのアンチモン化合物の中には常温で液体で、反応容器に投入する際にグリコールなどに溶解させる必要がないものもある。

#### 【0018】

また、アンチモン化合物は重縮合反応初期までの任意の時期に添加できるが、重縮合反応直前に添加することが好ましい。

#### [0017]

As description above it melts antimony compound, easily inside polymerization reaction system of polyester, but with insoluble , with room temperature hydrolysis is not received to water for most part.

In addition, when in these antimony compound with liquid, throwing to reactor with ambient temperature, there are also some which do not have necessity to melt in glycol etc.

#### [0018]

In addition, it can add antimony compound to time of option to condensation polymerization first stage, but, it adds immediately before condensation polymerization it isdesirable.

## 【0019】

本発明において、アンチモン化合物は、通常、原料の酸成分 1 モルに対するアンチモン原子のモル数として、 $4 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3}$  モルの範囲で使用される。

アンチモン化合物の使用量が  $4 \times 10^{-5}$  モルより少ないと、重縮合反応を行うに十分な触媒活性が得られない。

また、 $4 \times 10^{-3}$  モルより多く用いても、効果が飽和してしまうので、実用上意味がない。

## 【0020】

また、他の重縮合触媒、例えば酸化ゲルマニウム、テトラブチルチタネートなどを本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。

## 【0021】

## 【作用】

本発明の方法によると、重縮合触媒としてアンチモン化合物を用いているにもかかわらず、得られるポリマーは優れた透明性を示す。

これは、本発明で使用するアンチモン化合物は、ポリエステル中への溶解性が高いとともに、三酸化アンチモンよりも還元されにくい化合物であるので、重縮合過程において、くすみの原因となる金属アンチモンの析出が少ないためと認められる。

## 【0022】

## 【実施例】

次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

なお、実施例においてポリエステルの特性値は次のようにして測定した。

## (a) 溶融ポリマーの透明性

ランダムに選出した 5 人のパネラーによって、肉眼によりくすみの有無を 1~5 の 5 段階で判定し、その合計点によって次の 3 段階で評価した。

○(良好)		: 20 以上		
0 (Satisfactory)		: 20 or greater		
△(やや良好): 15 以上 20 未満				

## [0019]

Regarding to this invention, antimony compound is used in range of  $4 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3}$  mole usually, as number of moles of antimony atom for acid component 1 mole of starting material.

When amount used of antimony compound is less than  $4 \times 10^{-5}$  mole, does condensation polymerization the sufficient catalytic activity is not acquired.

In addition, using more than  $4 \times 10^{-3}$  mole, because effect is saturated, there is not meaning in regard to utility.

## [0020]

In addition, it is possible to jointly use other condensation catalyst, for example germanium oxide, tetrabutyl titanate etc in the range which does not impair effect of this invention.

## [0021]

## [Working Principle]

As condensation catalyst has used antimony compound of polymer which is acquired inspite, shows transparency which is superior with method of this invention.

As for this, as for antimony compound which is used with this invention, solubility to in polyester is high because it is a compound which is difficult to be reduced and also, in comparison with antimony trioxide, for sake of precipitation of metal antimony which becomes cause of dullness of color in the condensation polymerization process, is little it is recognized.

## [0022]

## [Working Example(s)]

Next, listing execution example, you explain this invention concretely.

property value of polyester measured furthermore, in Working Example the following way.

transparency of (a) molten polymer

With panel member of 5 persons which are elected in random, it decided presence or absence of dullness of color with 5 steps 1 - 5 with naked eye, with the point total evaluation did with next 3 stages.

* (A little satisfactory): Under of 15 or greater 20					
x (不良)		: 15 未満			
X (deficiency)		: 15 under			
(b) プレート		-ズ			
(b) plate		-ズ			

プレートに射出成形して(成形温度 285 deg C)、プレートの透明度を日本電色工業社製の濁度計 MODEL 1001DP で評価した(空気:ヘーズ 0%)。

(プレートヘーズの値が小さい程透明であり、10 未満を合格とした。)

#### (c) 極限粘度[η]

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度 20.0 deg C で測定した。

#### (d) 色調

日本電色工業社製の色差計 ND Σ 80 型を用いて測定した。

色調の判定は、ハンターの Lab 表色計で行った。

L 値は明度(値が大きい程明るい)、a 値は赤-緑系の色相(+は赤味、-は緑味)、b 値は黄-青系の色相(+は黄味、-は青味)を表わす。

ポリマーの色調としては L 値が大きいほど、a 値が 0 に近いほど、また極端に小さくならない限り b 値が小さいほど良好である。

#### 【0023】

##### 実施例 1

ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)及びその低重合体の存在するエステル化反応缶に、テレフタル酸(TPA)とエチレン glycol (EG)とのモル比 1/1.6 のスラリーを連続的に供給し、温度 250 deg C、圧力 49hPaG、滞留時間 8 時間の条件で反応させ、平均重合度 7 のエステル化生成物を連続的に得た。

このエステル化生成物 60kg を反応器に仕込み、触媒として酸成分 1 モルに対するアンチモン原子のモル数として  $4 \times 10^{-4}$  モルのアンチモントрис(オクチルチオグリコラート)を加え、温度

injection molding doing in plate, (molding temperature 285 deg C), evaluation it did clarity of the plate with turbidity meter model 1001DP of Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708 ) supplied, (air: haze 0% ).

(When value of plate haze is small, with transparent , it made under 10passing.)

#### (c) intrinsic viscosity [;et]

With equal weight blend of phenol and tetrachloroethane as solvent, it measuredwith temperature 20.0 deg C.

#### (d) color

It measured making use of color difference meter ND Model :si 80 of Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708 ) supplied.

It decided color, with Labsurface color meter of Hunter.

As for L value lightness (Extent whose value is large it is bright. ), as for a value red -green hue of system (As for + as for redness, - greenishness ), as for b value hue (As for + as for yellowing, - blueness ) of yellow-blue type isdisplayed.

When L value is large as color of polymer, if extent where a value is close to 0, in addition it does not become extremely small when b value is small, it is satisfactory.

#### [0023]

##### Working Example 1

bis (;be -hydroxyethyl ) terephthalate (BHET ) and in esterification reaction can where its low molecular weight polymer exists, the terephthalic acid (TPA ) with ethyleneglycol (EG ) with it supplied slurry of mole ratio 1/1.6 to continuous, reacted with condition of temperature 250 deg C、 pressure 49 hPaG、 residence time 8-hour, acquired esterification product of average degree of polymerization 7 in continuous.

This esterification product 60 kg was inserted in reactor , 2 hours condensation polymerization were done with temperature 280 deg C、 pressure 0.9 hPa including antimony tris (octyl thio glycolate ) of  $4 \times 10^{-4}$  mole as number of moles

280 deg C、圧力 0.9hPa で 2 時間重縮合反応を行った。

得られたポリマーは溶融時の透明性が良好で、黒ずんだくすみは認められなかった。

また、極限粘度 0.76dl/g、L 値 69.0、a 値+0.5、b 値+7.0、プレートヘーズ 2.4%であった。

#### 【0024】

実施例 2~7 及び比較例 1~3

アンチモン化合物の種類及びその添加量を変えた以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルを製造した。

得られたポリマーの特性値を表 1 に示す。

#### 【0025】

実施例 8

TPA26.6kg、BHET 8.0kg、1, 4-シクロヘキサンジメタノール 23.1kg、EG 2.5kg 及びビスフェノール S のエチレンオキシド付加物 6.8kg をエステル化反応缶に仕込み、温度 260 deg C で 4 時間エステル化反応を行い、重縮合反応器に送液した後、触媒として酸成分 1 モルに対するアンチモン原子のモル数として  $4 \times 10^{-4}$  モルのアンチモントリス(オクチルチオグリコラート)を加え、温度 280 deg C、圧力 0.9hPa で 3 時間重縮合反応を行った。

得られたポリマーの特性値を表 1 に示す。

#### 【0026】

【表 1】

of antimony atom for the acid component 1 mole as catalyst.

As for polymer which it acquires transparency when melting beingsatisfactory, as for dullness of color which blackens it was not recognized.

In addition, intrinsic viscosity 0.76 dl/g、L value 69.0、a value+0.5、b value + 7.0, it was a plate haze 2.4%.

#### [0024]

Working Example 2~7 and Comparative Example 1~3

types of antimony compound and other than changing its addition quantity, polyester was produced to similar to Working Example 1.

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

#### [0025]

Working Example 8

ethylene oxide adduct 6.8 kg of TPA 26.6 kg, BHET 8.0 kg, 1, 4- cyclohexane dimethanol 23.1 kg, EG 2.5 kg and bisphenol S was inserted in esterification reaction can, 4 hours esterification reaction were done with temperature 260 deg C, 3 hours condensation polymerization were done with temperature 280 deg C, pressure 0.9 hPa including antimony tris (octyl thio glycolate ) of  $4 \times 10^{-4}$  mole as number of moles of antimony atom for the acid component 1 mole liquid transport after doing, as catalyst in polycondensation reactor.

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

#### [0026]

[Table 1]

		重縮合触媒		〔η〕 (dl/g)	溶融 ポリマー	色調			プレート ヘーズ (%)
		アンチモン化合物	添加量			透明性	L値	a値	
実 施	1	Sb(S-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	4.0	0.76	○	69.0	+0.5	+7.0	2.4
	2	Sb(S-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	2.0	0.70	○	68.3	+0.3	+6.2	4.3
	3	Sb(S-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	8.0	0.81	○	68.8	+0.6	+7.5	1.9
	4	Sb(S-CH-COOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	4.0	0.77	○	68.9	+0.7	+7.1	3.3
例	5	Sb(S-C-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	4.0	0.74	○	67.5	+0.1	+6.5	5.9
	6	Sb(S-CH-COOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>   COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.0	0.74	○	69.2	+0.4	+6.6	2.7
	7	Sb(S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	4.0	0.73	○	66.3	+0.4	+5.8	7.6
比 較	8	Sb(S-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	4.0	0.60	○	68.3	-0.3	+4.9	4.7
	1	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0.74	△	58.3	-0.3	+5.2	19.7
	2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	0.80	×	55.2	+0.1	+6.0	28.5
例	3	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Sb	4.0	0.75	×	55.4	-0.4	+6.2	23.4

注：添加量の単位は、10<sup>-4</sup>モル／酸成分モル

### 【0027】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、優れた透明性を有するポリエスチルを製造することが可能となる。

また、重縮合過程でアンチモン化合物が金属アンチモンに還元される量が少なくなり、実質上のアンチモン化合物濃度が高くなるため、生産性が大きく向上する。

さらに、ポリマーのくすみがないため、触媒使用量を多くすることも可能で、生産性を飛躍的に向上でき、操業性も良好で、得られるポリマーは、透明性が必要とされる成形品やフィルム用として好適に使用される。

### 【0027】

#### 【Effects of the Invention】

According to this invention, polyester which possesses transparency which is superior is produced becomes possible.

In addition, quantity where antimony compound is reduced to metal antimony with condensation polymerization process decreases, because antimony compound concentration with respect to substance becomes high, productivity improves largely.

Furthermore, because there is not a dullness of color of polymer, also being possible to make amount of catalyst used many, productivity be able to improve rapidly, also operation is satisfactory, polymer which is acquired is used for ideal as molded article and one for film where transparency is needed.